

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-194795

(43) 公開日 平成 5 年 (1993) 8 月 3 日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/02	L C H	7107-4 J		
C 0 8 K 3/22	K E C	7167-4 J		
5/14	K E S	7167-4 J		
C 0 8 L 23/02	L C Q	7107-4 J		
25/08	L D S	9166-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平4-31601

(22) 出願日 平成 4 年 (1992) 1 月 22 日

(71) 出願人 000230331

日本ユニカー株式会社

東京都千代田区大手町 2 丁目 6 番 1 号

(72) 発明者 瀬沼 昭高

神奈川県横浜市神奈川区齊藤分町 21-3

(72) 発明者 安田 伸男

神奈川県横浜市栄区東上郷町 48-22

(72) 発明者 野田 功

神奈川県横須賀市桜ヶ丘 2-9-11

(74) 代理人 弁理士 萆 経夫 (外 2 名)

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィン系樹脂組成物ならびにその成形品および使用方法

(57) 【要約】

【構成】 オレフィン系樹脂 100 重量部、水酸化マグネシウム 5~450 重量部、スチレン系エラストマー 0.1~100 重量部、オルガノポリシロキサン 0.1~450 重量部および有機過酸化物 0.001~15 重量部からなるオレフィン系樹脂組成物、該組成物から得られる成形品および該組成物の絶縁材料としての使用方法。

【効果】 本組成物は電気絶縁性、白化防止性、流動性、難燃性にすぐれ、電線・ケーブル等の絶縁層またはシース層、その他各種成形品を高い成形性で与える材料である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 オレフィン系樹脂100重量部、水酸化マグネシウム5～450重量部、スチレン系エラストマー1～450重量部、オルガノポリシロキサン0.1～450重量部および有機過酸化化物0.001～15重量部からなるポリオレフィン系樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1記載のポリオレフィン系樹脂組成物から製造された成形品。

【請求項3】 請求項1記載のポリオレフィン系樹脂組成物を絶縁材料として使用する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はオレフィン系樹脂組成物ならびにその成形品および使用方法に関する。より詳しくは、本発明は、電気絶縁性ならびに流動性および難燃性に優れたオレフィン系樹脂組成物に関し、さらに該組成物から製造された成形品および該組成物の絶縁材料としての使用方法に関する。

【0002】

【従来の技術】電線・ケーブルの絶縁層やシース層の材料として電気絶縁特性に優れたオレフィン系樹脂が多く用いられるが、最近高度の難燃性が要求されるようになり、例えばUL規格においてはV-1ないしV-0という高度の難燃度が要求されている。有機ハロゲン化合物等の難燃剤、三酸化アンチモン等の難燃助剤または塩化ビニル樹脂、塩素化ポリエチレン等をポリオレフィンに配合して難燃化することができるが、燃焼時に火垂れが生じたり、燃焼時の発煙量が多かったり、燃焼時に有毒ガスが発生したり、金属の腐蝕性がある等の欠点があった。

【0003】これらの欠点を解決するため、金属水酸化物をオレフィン系樹脂に配合する方法が提案され、水酸化アルミニウムがコストが安いと最初使用されたが、分解温度が170～190℃と低く、分解により水を発生するので、成形品の中および表面に発泡を生じ、成形品の性能を悪化させ、また、難燃度V-1ないしV-0を達成するには60～65重量%という高配合率にしなければならず問題があった。これに対し、水酸化マグネシウムは、分解温度が360℃近辺と水酸化アルミニウムに比べ非常に高く、成形品の製造中に発泡を起こしにくいので、NTTの洞道内にて使用する光ケーブル、PECケーブル等のシース層用難燃性オレフィン系樹脂組成物の難燃剤として使用されてきた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】オレフィン系樹脂に水酸化マグネシウムを配合した難燃性樹脂組成物から製造した成形品は優れた性質を有するものの、表面が白化する欠点がある。この白化現象は水酸化マグネシウムが洞道内における高温度、高温雰囲気で大気中のCO₂を吸着しヒドロキシ炭酸マグネシウム(MgCO₃・Mg

(OH)₂)の白色物質を生成することに起因する。白化現象が起こると、外観が損なわれるだけでなく、耐アーク性、絶縁性、機械的特性等が低下するため、これらの欠点の改善が強く要望されている。また、ポリオレフィンに水酸化マグネシウムを配合すると、成形加工時においてノズル、スプレー、ランナー、ゲート、キャピテリー内において流動性が悪化し、早い成形速度および成形サイクルが得られず、生産性に劣り、さらに成形品の表面が荒れ、美観を損ねたり、電気的特性、機械的特性が低下する等の問題があり、その改善も要望されている。

【0005】このような状況に鑑み、本発明は、電気絶縁特性に優れたオレフィン系樹脂に水酸化マグネシウムを配合して難燃性を高めるとともに、水酸化マグネシウムに起因する流動性の悪化および白化現象が防止されたオレフィン系樹脂組成物の提供を課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、オレフィン系樹脂と水酸化マグネシウムからなる樹脂組成物に数多くの化合物を配合して実験を行ったところ、特定のポリマー類を配合した場合に上記課題が解決できることを見出し本発明を完成させた。

【0007】すなわち、本発明は、オレフィン系樹脂100重量部、水酸化マグネシウム5～450重量部、スチレン系エラストマー1～450重量部、オルガノポリシロキサン0.1～450重量部および有機過酸化化物0.001～15重量部からなるオレフィン系樹脂組成物に関する。

【0008】本発明はさらに、上記オレフィン系樹脂組成物から製造された成形品にも関する。本発明において成形品とは特に制限しないが、電線・ケーブルの絶縁層やシース層、その他各種成形品を意味する。

【0009】また、本発明は上記オレフィン系樹脂組成物を絶縁材料として使用する方法に関する。該方法は前記電線・ケーブルの製造だけでなく、電気製品等の絶縁処理等を包含する。

【0010】本発明において、オレフィン系樹脂とは、エチレンの単独重合体、エチレンと他のα-オレフィンとの共重合体、エチレンと酢酸ビニルまたはエチルアクリレートとの共重合体、エチレン以外のα-オレフィンの単独重合体、α-オレフィンと共重合可能なビニルモノマーとの共重合体等を意味する。

【0011】このようなオレフィン系樹脂には、例えば高圧法低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、エチレン-アクリル酸エチル共重合体(E EA)、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、気相法直鎖状低密度ポリエチレン、気相法超低密度ポリエチレン、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム、イソブチレン-イソブレンゴム、ポリプロピレン、ポリブテン-1等があり、これら

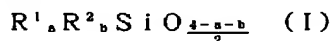
は単独または2種類以上を混合して使用してもよい。

【0012】本発明における水酸化マグネシウムとは難燃剤として一般に用いられているものなら任意のものが使用できるが、平均粒子径が0.1~15 μ m、好適には0.5~3 μ mのものであり、BET法による比表面積が1ないし20m²/g、好適には3ないし8m²/gのものである。市販の水酸化マグネシウムは予めステアリン酸ソーダ、ラウリルスルホン酸ソーダ等の界面活性剤で表面処理されており、分散性および流動性の向上が図られている。

【0013】水酸化マグネシウムのオレフィン系樹脂100重量部に対する配合量は5~450重量部である。水酸化マグネシウムの配合量が5重量部以下であると難燃性の付与効果がなく、また450重量部以上であると成形品の加工において流動性低下を来し、成形品の剛性、寸法安定性、衝撃強度等が低下し望ましくない。

【0014】本発明においてスチレン系エラストマーとは、スチレンとブタジエンとをアニオン重合法、カチオン重合法、配位重合法、ラジカル重合法、溶液重合法、エマルジョン重合法等で共重合させたブロックコポリマーまたはこれらに水素添加してポリマー鎖中の不飽和二重結合をなくしたポリマーを意味する。具体的には以下の商品名を挙げる事ができる：タフブレンA（旭化成工業製、スチレン-ブタジエン直鎖ブロックコポリマー）、ソルブレンT-411（日本エラストマー製、スチレン-ブタジエンブロックコポリマー）、クレイトンD-1101（シェル化学製、スチレン-ブタジエン-スチレンブロックコポリマー）等およびこれらに水素添加したタフテック（旭化成工業製）、クレイトンG（シェル化学製）、ラバロン（三菱油化製）等。これらのスチレン系エラストマーは、スチレンの一部を α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-t-ブチルスチレン等で置換してもよく、また同様に、ブタジエンの一部をイソブレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン等で置換してもよい。

【0015】また、本発明においてオルガノポリシロキサンとは、次式I：



（式中、R¹は脂肪族不飽和基、R²は脂肪族不飽和基を含まない非置換または置換1価炭化水素基を表し、aおよびbは次の条件：0 \leq a<1、0.5<b<3、1<a+b<3を満たす数値を表す）で表されるものであり、この中で、R¹基としてはビニル基、アリル基、アクリル基、メタクリル基等が例示され、R²としてはメチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、シクロヘキシル基、シクロブチル基等のシクロアルキル基およびこれら炭化水素基の炭素原子に結合した水素原子を部分的にハロゲン原子、シアノ基、メルカプト基等で置換した基等が例示

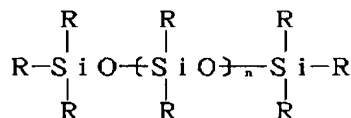
されるが、これらはその同種または異種の組合せでもよい。

【0016】また上記式I中、aは0または0より大で、かつ1未満である。この範囲は、aが1以上であると本発明により製造された成形品が硬くなりすぎることによる。aは好適には0.0004~0.06である。

【0017】また上記式I中、bは0.5より大で、かつ3未満である。この範囲は0.5以下であると、本発明の組成物の混練が難しく加工性が劣り、3以上であると本発明により製造された成形品が硬くなりすぎ望ましくないことによる。bは好適には1~2である。

【0018】本発明におけるオルガノポリシロキサン分子構造は、上記式Iで表されるものであれば、直鎖状、分岐鎖状、環状、網状、立体網状等のいずれのものであってもよい。

【0019】このようなオルガノポリシロキサンとしては、例えばシリコーンゴムの引裂強度改良剤として市販されている、いわゆるシリコーンゴムストックを挙げることができる。また、本発明において使用される直鎖状のオルガノポリシロキサンとしては、一般式：



（式中、Rは非置換または置換1価炭化水素基を表し、nは10以上の数を表す）で表され、一般にシリコーンオイルと呼ばれるものがある。

【0020】上記式中のRはアルキル基、アリール基および水素原子から選ばれる基であり、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、フェニル基、水素原子が代表的なものである。分子中の全てのRが同一であっても、一部のRが別の基であってもよく、Rの一部がビニル基、水酸基であってもよい。

【0021】nは10以上であり、そして100~1000が好適である。nが10未満であると、他の樹脂組成物成分との混練が困難となる。

【0022】本発明において使用される上記式Iで表されるオルガノポリシロキサン系重合体の23℃における粘度は10CS以上、好ましくは10³~10⁶CSのものが望ましい。10CSより低い粘度の場合加熱混練が難しく、成形品の表面からオルガノポリシロキサン系重合体が滲み出す場合がある。

【0023】官能基含有オルガノポリシロキサンの例としては、ビニルメチル-ジメチルポリシロキサン、ビニルメチル-フェニルメチル-ジメチルポリシロキサンなどが挙げられる。

【0024】本発明において、スチレン系エラストマーおよびオルガノポリシロキサンの配合量はオレフィン系樹脂100重量部および水酸化マグネシウム5~450

重量部に対して、それぞれ1~450重量部および0.1~450重量部である。ここで、水酸化マグネシウムの配合量が少ないときは、上記2成分の配合量は比較的少なくよく、多量に配合する必要はないが、水酸化マグネシウムの配合量が多いときは、比較的多量に配合する必要がある。また、シリコーン変性スチレン系エラストマーおよびオルガノポリシロキサン配合量がそれぞれ1重量部以下および0.1重量部以下であると流動性および白化性の改良が認められず、逆にそれぞれ450重量部以上になると機械的強度、加工性が悪化し望ましくない。

【0025】また、全組成物100重量%中の水酸化マグネシウムの含有量は約5~約70重量%であることが望ましい。これは、5重量%以下であると難燃性効果が得られず、70重量%以上であると加工性、機械的特性が悪化し望ましくないことによる。

【0026】本発明において用い得る有機過酸化物は分解温度が半減期10分間で100~220℃のもの、すなわち10分間半減温度(Tp)が100~220℃のものが好ましく、このようなものとしては例えば次のものを挙げることができる〔ただし、カッコ内は分解温度(℃)である〕：t-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート(135)、t-ブチルペルオキシラウレート(140)、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルペルオキシ)ヘキサシ(140)、t-ブチルペルオキシアセテート(140)、ジ-t-ブチルジペルオキシフタレート(140)、t-ブチルペルオキシマレイン酸(140)、シクロヘキサノンペルオキシド(145)、t-ブチルペルオキシベンゾエート(145)、ジクミルペルオキシド(150)、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサシ(155)、t-ブチルクミルペルオキシド(155)、t-ブチルヒドロペルオキシド(158)、ジ-t-ブチルペルオキシド(160)、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサシ-3(170)、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド(170)、p-メンタンヒドロペルオキシド(180)、2,5-ジメチルヘキサシ-2,5-ジヒドロペルオキシド(213)。

【0027】また、本発明における有機過酸化物の配合量は、オレフィン系樹脂100重量部に対して0.001~15重量部である。これは0.001重量部以下であると成形品の機械的強度が不十分であり、15重量部以上では加工性が悪化し望ましくないことによる。

【0028】本発明のオレフィン系樹脂組成物には樹脂組成物に慣用の各種補助資材を配合することができる。この補助資材としては、安定剤、酸化防止剤、充填剤、着色剤、カーボンブラック、架橋剤、滑剤、加工性改良剤、帯電防止剤などがある。

【0029】本発明の組成物は、オレフィン系樹脂に、

水酸化マグネシウム、スチレン系エラストマー、オルガノポリシロキサンおよび有機過酸化物の配合成分を同時に、またはそれぞれを組み合わせ前後して、所望により上記各種補助資材を加えて、バンバリーミキサー、加圧ニーダー、二軸押出機、ブスコニーダー、ヘンシェルミキサー、ロールニーダー等を用いる通常の混練法で製造できる。各成分の混合順序は任意でよく、酸化防止剤、架橋剤、帯電防止剤等の微量添加成分は予めオレフィン系樹脂、特にEVA、EEA等との高濃度マスターバッチを製造し、添加してもよい。得られた難燃性オレフィン系樹脂組成物は射出成形法、押出成形法、回転成形法、圧縮成形法等によって各種成形品を得ることができる。

【0030】

【実施例】次に実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではなく、本発明の技術的思想を体现するものは本発明の範囲内に包含される。なお、以下の実施例において部および%はそれぞれ重量部および重量%を意味する。

【0031】以下の実施例における成形品の試験は、シートを圧縮成形機で作製し、これから試験片を作製して以下の試験法で実施した：

〔炭酸ガス白化試験法および評価法〕約0.125m³(一辺が50cmの立方体)のガラス板製チャンバー中にJISK 6760で規定された方法に従って製造したダンベル試験片を吊るし、室温(外気温度に追従)状態で、炭酸ガスを湿度90%RH以上となるように水中に潜らせて、パイプで上記チャンバー中に流入させ、試験片と水分を含んだ炭酸ガス流を接触させ、その重量増加率を測定した。

〔流動性〕流動性の度合いとしてメルトインデックス(MI)とフローインデックス(FI)の値を示したが、JISK 6760のメルトフローレートの試験方法において、MIは190℃、荷重2.16kgで測定した値、FIは190℃、荷重21.6kgで測定した値であり、いずれも単位はg/10分である。

〔難燃性〕JISK 7201に従って酸素指数で表示した。

【0032】実施例1

高圧法低密度ポリエチレン(商品名NUC-830、日本ユニカー製)100部、ステアリン酸処理された水酸化マグネシウム200部、スチレン系エラストマーとしてスチレン-エチレン-ブテン-1-スチレンブロック共重合体(SEBS)(商品名ラバロン5301C、三菱油化製)11部、オルガノポリシロキサンとして、メチルビニルシロキサン含量0.8モル%、70℃での可塑性80のシリコーンガムストック(商品名RZ7601、日本ユニカー製)5部、有機過氧化物1,3-ジ(t-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン(商品名パーブチルP、日本油脂製)0.15部、酸化防止剤

(商品名イルガノックス1010, チバーガイギー製) 0.5部およびカーボンブラック(商品名バルカン9A-32, キャボット製) 2.5部をバンバリーミキサーにより170℃で10分間混練した。この混練物のMIおよびFIはそれぞれ0.16および37であり、流動性は良好であった。また、酸素指数は34で難燃性も良好であった。

【0033】上記混練物から造粒してペレットを得た。このペレットを熱プレス成形機により150℃、100kg/cm²、3分間成形することにより得られた厚さ1mm、縦150mm、横180mmのシートから白化試験のためのダンベル試験片を打ち抜いた。

【0034】CO₂による試験片重量増加率1.0%に要する日数は19日であった。これは促進試験であり、地上の炭酸ガス濃度である0.03%において同一重量増加率を達成する日数に換算すると3500日であり、炭酸ガスによる白化に対しては十分効果があることを示す。目視による表面白化現象の観察も、部分的に白化物質が発生するのに要する日数は10日であり、試験片に全面的に白化現象が発生する日数は23日であった。これも地上における日数に換算するとそれぞれ800日および3800日となり、長期間白化現象が抑制されることを示す。

【0035】実施例2

高圧法低密度ポリエチレン(商品名NUC-830, 日本ユニカー製) 100部、ステアリン酸処理された水酸化マグネシウム200部、SEBS(商品名ラバロン5301C, 三菱油化製) 22部、メチルビニルシロキサン含量0.8モル%、70℃での可塑性80のシリコンガムストック(商品名RZ7601, 日本ユニカー製) 10部、1,3-ジ(t-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン(商品名パーブチルP, 日本油脂製) 0.15部、酸化防止剤(商品名イルガノックス1010, チバーガイギー製) 0.5部およびカーボンブラック(商品名バルカン9A-32, キャボット製) 2.5部をバンバリーミキサーにより170℃で10分間混練した。この混練物のMIおよびFIはそれぞれ0.23および47、酸素指数は35であり、流動性および難燃性ともに良好であった。また、白化防止性については、CO₂による試験片重量増加率1.0%に要する日数は18日であり、良好だった。

【0036】実施例3

直鎖状超低密度ポリエチレン(商品名DFDA-1137, 日本ユニカー製) 100部、ステアリン酸処理された水酸化マグネシウム200部、SEBS(商品名ラバロン5301C, 三菱油化製) 11部、メチルビニルシロキサン含量0.8モル%、70℃での可塑性80のシリコンガムストック(商品名RZ7601, 日本ユニカー製) 5部、1,3-ジ(t-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン(商品名パーブチルP, 日本油脂

製) 0.15部、酸化防止剤(商品名イルガノックス1010, チバーガイギー製) 0.5部およびカーボンブラック(商品名バルカン9A-32, キャボット製) 2.5部をバンバリーミキサーにより170℃で10分間混練した。この混練物のMIおよびFIはそれぞれ0.16および30、酸素指数は34であり、流動性および難燃性ともに良好であった。また、白化防止性については、CO₂による試験片重量増加率1.0%に要する日数は16日であり、良好だった。

10 【0037】比較例1

高圧法低密度ポリエチレン(商品名NUC-830, 日本ユニカー製) 100部、ステアリン酸処理された水酸化マグネシウム200部、酸化防止剤(商品名イルガノックス1010, チバーガイギー製) 0.5部およびカーボンブラック(商品名バルカン9A-32, キャボット製) 2.5部をバンバリーミキサーにより170℃で10分間混練した。この混練物のMIおよびFIはそれぞれ0.08および17、酸素指数は33であった。

【0038】比較例2

20 高圧法低密度ポリエチレン(商品名NUC-830, 日本ユニカー製) 100部、ステアリン酸処理された水酸化マグネシウム200部、SEBS(商品名ラバロン5301C, 三菱油化製) 16部、酸化防止剤(商品名イルガノックス1010, チバーガイギー製) 0.5部およびカーボンブラック(商品名バルカン9A-32, キャボット製) 2.5部をバンバリーミキサーにより170℃で10分間混練した。この混練物のMIおよびFIはそれぞれ0.19および39、酸素指数は30であった。

30 【0039】比較例3

直鎖状超低密度ポリエチレン(商品名DFDA-1137, 日本ユニカー製) 100部、ステアリン酸処理された水酸化マグネシウム200部、酸化防止剤(商品名イルガノックス1010, チバーガイギー製) 0.5部およびカーボンブラック(商品名バルカン9A-32, キャボット製) 2.5部をバンバリーミキサーにより170℃で10分間混練した。この混練物のMIおよびFIはそれぞれ0.09および13、酸素指数は33であった。

40 【0040】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、本発明のオレフィン系樹脂組成物は、オレフィン系樹脂に水酸化マグネシウム、エチレン系エラストマー、オルガノポリシロキサンおよび有機過酸化物を配合しているので、オレフィン系樹脂の電気絶縁特性が損なわれることなく、難燃性に優れ、かつ白化防止性および流動性が改善されたものである。従って、本発明のオレフィン系樹脂組成物は白化防止性および難燃性が特に要求される電線・ケーブル等の絶縁層またはシース層、その他各種成形品を高い成形性で与える材料である。

(6)

特開平5-194795

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 83/04	L R Y	8319-4 J		
H 0 1 B 3/44	P	9059-5 G		

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-194795

(43)Date of publication of application : 03.08.1993

(51)Int.Cl.

G08L 23/02
 G08K 3/22
 G08K 5/14
 G08L 23/02
 G08L 25/08
 G08L 83/04
 H01B 3/44

(21)Application number : 04-031601

(22)Date of filing : 22.01.1992

(71)Applicant : NIPPON UNICAR CO LTD

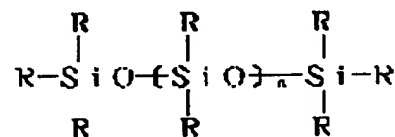
(72)Inventor : SENUMA AKITAKA
 YASUDA NOBUO
 NODA ISAO

(54) POLYOLEFIN RESIN COMPOSITION, MOLDED ARTICLE MADE THEREFROM, AND USE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare the title compsn. excellent in electric insulating properties, resistance to whitening, flowability, and flame retardance and suitable for preparing an electric insulating material by compounding an olefin resin with magnesium hydroxide, a styrene elastomer, an organopolysiloxane, and an org. peroxide.

CONSTITUTION: 100 pts.wt. olefin resin is compounded with 5-450 pts.wt. magnesium hydroxide, 1-450 pts.wt. styrene elastomer (e.g. a linear styrene-butadiene block copolymer), 0.1-450 pts.wt. organopolysiloxane [e.g. a linear organopolysiloxane of the formula [wherein R is a (substd.) monovalent hydrocarbon group; and n is 10 or higher]], and 0.001-15 pts.wt. org. peroxide (e.g. t-butylperoxy isopropyl carbonate) to give a resin compsn., which has excellent flame retardance, resistance to whitening, and flowability while retaining the excellent electric insulating properties inherent in an olefin resin and is suitable for preparing an electrical insulating material such as an insulating layer of electric wire and cable.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.01.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3415859

[Date of registration] 04.04.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The polyolefine system resin constituent which consists of the olefin system resin 100 weight section, a magnesium hydroxide 5 - the 450 weight sections, the styrene system elastomer 1 - the 450 weight sections, organopolysiloxane 0.1 - the 450 weight sections, and organic peroxide 0.001 - 15 weight sections.

[Claim 2] Mold goods manufactured from the polyolefine system resin constituent according to claim 1.

[Claim 3] How to use a polyolefine system resin constituent according to claim 1 as an insulating material.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to an olefin system resin constituent, its mold goods, and operation. This invention relates to the operation as an insulating material of the mold goods further manufactured from this constituent, and this constituent in more detail about the olefin system resin constituent excellent in electric insulation, a fluidity, and fire retardancy.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although many olefin system resin which was excellent in the electrical insulating characteristic as an ingredient of the insulating layer of an electric wire and a cable or a sheath layer is used, advanced fire retardancy comes to be required recently, for example, whenever [of V-1 thru/or V-0 / advanced fire retardancy] is demanded in UL. Although flameproofing of fire-resistant assistants, such as flame retarders, such as an organic halogenated compound, and an antimony trioxide, or vinyl chloride resin, the chlorinated polyethylene, etc. could be blended and carried out to polyolefine, the fire lappet arose at the time of combustion, there was much volume of smoke outbreak at the time of combustion, the toxic gas occurred at the time of combustion, and there was a fault, like there is corrosive [metaled].

[0003] Since the approach of blending a metal hydroxide with olefin system resin in order to solve these faults is proposed and the aluminum hydroxide of cost is cheap Although used first, decomposition temperature was as low as 170-190 degrees C, since water was generated by decomposition, foaming was produced on the inside of mold goods, and a front face, and the engine performance of mold goods was worsened, and for attaining V-1 thru/or V-0 whenever [fire-resistant], it had to be made the rate of high combination of 60 - 65 % of the weight, and there was a problem. On the other hand, decomposition temperature of a magnesium hydroxide is very high compared with nearly 360 degrees C and an aluminum hydroxide, and it has been used during manufacture of mold goods as a flame retarder of fire-resistant olefin system resin constituents for sheath layers, such as an optical cable which is that of a pile and uses foaming for a lifting in the telephone tunnel of NTT, and a PEC cable.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although the mold goods manufactured from the flame-retardant-resin constituent which blended the magnesium hydroxide with olefin system resin have the outstanding property, they have the fault which a front face milks. For this albinism, a magnesium hydroxide is CO₂ in atmospheric air in the high humidity in a telephone tunnel, and an elevated-temperature ambient atmosphere. It originates in adsorbing and generating the white matter of a hydronalium oxy-magnesium carbonate (MgCO₃ and Mg₂ (OH)). If albinism happens, since arc resistance, insulation, a mechanical property, etc. fall, an appearance is not only spoiled, but the improvement of these faults is demanded strongly. Moreover, if a magnesium hydroxide is blended with polyolefine, a fluidity gets worse in a nozzle, a spray, a runner, the gate, and a mold cavity at the time of fabrication, and an early shaping rate and an early molding cycle are not obtained, but it is inferior to productivity, and the front face of mold goods spoils a dry area and a fine sight further, or there is a problem of electrical characteristics and a mechanical property falling, and the improvement is also demanded.

[0005] While blending a magnesium hydroxide with the olefin system resin this invention excelled [resin] in the electrical insulating characteristic in view of such a situation and raising fire retardancy, the olefin system resin constituent by which the fluid aggravation and albinism resulting from a magnesium hydroxide were prevented is offered a technical problem.

[0006]

[Means for Solving the Problem] When this invention person etc. experimented on olefin system resin and the resin constituent which consists of hydroxylation MAGUNEUSHIMU by blending many compounds, and specific polymers were blended, he completed header this invention for the above-mentioned technical problem being solvable.

[0007] That is, this invention relates to the olefin system resin constituent which consists of the olefin system resin 100 weight section, a magnesium hydroxide 5 - the 450 weight sections, the styrene system elastomer 1 - the 450 weight sections, organopolysiloxane 0.1 - the 450 weight sections, and organic peroxide 0.001 - 15 weight sections.

[0008] This invention relates also to the mold goods manufactured from the above-mentioned olefin system resin constituent further. Although especially mold goods are not restricted in this invention, the insulating layer, the sheath layer, and the other various mold goods of an electric wire and a cable are meant.

[0009] Moreover, this invention relates to the approach of using the above-mentioned olefin system resin constituent as an insulating material. This approach includes not only manufacture of said electric wire and cable but insulating processing of an electric product etc.

[0010] In this invention, olefin system resin means a copolymer with the homopolymer of ethylene, the copolymer of ethylene and other alpha olefins, ethylene, vinyl acetate, or ethyl acrylate, the homopolymer of alpha olefins other than ethylene, the

copolymer of an alpha olefin and the vinyl monomer which can be copolymerized, etc.

[0011] There are for example, high pressure process low density polyethylene, an ethylene-vinylacetate copolymer (EVA), an ethylene-ethyl-acrylate copolymer (EEA), high density polyethylene, medium density polyethylene, gaseous-phase method straight chain-like low density polyethylene, gaseous-phase method super-low density polyethylene, ethylene-propylene rubber, ethylene-propylene-diene rubber, isobutylene-polyisoprene rubber, polypropylene, and polybutene-1 grade, and these are independent to such olefin system resin, or may mix and use two or more kinds for it.

[0012] a specific surface area according [although the thing of arbitration can be used if the magnesium hydroxide in this invention is generally used as a flame retarder, 0.1-15 micrometers of mean particle diameter are a 0.5-3-micrometer thing suitably, and] to a BET adsorption method — 1 thru/or 20m² / g — it is the thing of 3 thru/or 8m² / g suitably. Surface treatment of the commercial magnesium hydroxide is beforehand carried out with surfactants, such as sodium stearate and lauryl sulfonic-acid soda, and dispersibility and fluid improvement are achieved.

[0013] The loadings to the olefin system resin 100 weight section of a magnesium hydroxide are the 5 – 450 weight section. With the loadings of a magnesium hydroxide being below 5 weight sections, there is no fire-resistant grant effectiveness, and a fluid fall is caused in processing of mold goods as they are more than the 450 weight sections, and the rigidity of mold goods, dimensional stability, impact strength, etc. fall and are not desirable.

[0014] In this invention, a styrene system elastomer means the polymer which hydrogenated the block copolymer or these to which copolymerization of styrene and the butadiene was carried out by an anionic polymerization method, a cationic polymerization method, the coordination polymerization method, the radical polymerization method, the solution polymerization method, the emulsion polymerization method, etc., and lost the partial saturation double bond in a polymer chain. They are the tough techs (Asahi Chemical Industry make) which hydrogenated these and Clayton G (product made from shell chemistry), such as tough PUREN A (the Asahi Chemical Industry make, styrene-butadiene straight chain block copolymer) which can specifically mention the thing of the following trade names, SORUBUREN T-411 (the product made from a Japanese elastomer, styrene-butadiene block copolymer), and Clayton D-1101 (the product made from shell chemistry, styrene-butadiene-styrene block copolymer), RABARON (Mitsubishi Petrochemical make), etc. These styrene system elastomers may permute a part of styrene with alpha methyl styrene, vinyltoluene, p-t-butyl styrene, etc., and may permute some butadienes by the isoprene, 1,3-pentadiene, 2,3-dimethyl-1,3-butadiene, etc. similarly.

[0015] Moreover, it sets to this invention and organopolysiloxane is the degree type I. :
$$R^1 \cdot R^2 \cdot SiO_{\frac{4-a-b}{2}} \quad (I)$$

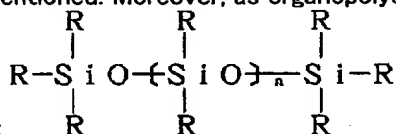
(Unsubstituted or the permutation monovalent hydrocarbon radical in which R1 does not contain an aliphatic series partial saturation radical in among a formula, and R2 does not contain an aliphatic series partial saturation radical is expressed.) It is what is expressed. a and b — following condition: — 0<=a — < — 1 and 0.5 — < — the numeric value with which b< 3 and 1<a+b<3 are filled — expressing — in this R1 As a radical, a vinyl group, an allyl group, an acrylic radical, an methacrylic radical, etc. are illustrated. R2 If it carries out, alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, and a propyl group, a phenyl group, Although the radical which permuted partially the hydrogen atom combined with the carbon atom of cycloalkyl radicals, such as aryl groups, such as a tolyl group, a cyclohexyl radical, and cyclo butyl, and these hydrocarbon groups by the halogen atom, the cyano group, the sulfhydryl group, etc. is illustrated The congener or combination of a different kind is sufficient as these.

[0016] Moreover, among the above-mentioned formula I, a is size from 0 or 0, and is less than one. This range is because the mold goods manufactured by this invention as a is one or more become hard too much. a is 0.0004-0.06 suitably.

[0017] Moreover, among the above-mentioned formula I, b is size from 0.5 and is less than three. In it being 0.5 or less, kneading of the constituent of this invention is difficult, workability is inferior in this range, the mold goods manufactured by this invention as it is three or more become hard too much, and it is because it is not desirable. b is 1-2 suitably.

[0018] As long as the molecular structure of the organopolysiloxane in this invention is expressed with the above-mentioned formula I, they may be which things, such as the shape of the shape of a straight chain, branched-chain, annular, reticulated, and a framework.

[0019] As such organopolysiloxane, the so-called silicone gum stock marketed, for example as a tearing strength amelioration agent of silicone rubber can be mentioned. Moreover, as organopolysiloxane of the shape of a straight chain used in this



invention, it is a general formula. :

It is expressed with (R expresses unsubstituted or a permutation monovalent hydrocarbon radical among a formula, and n expresses ten or more numbers), and there are some which are generally called silicone oil.

[0020] R in the above-mentioned formula is a radical chosen from an alkyl group, an aryl group, and a hydrogen atom, and a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, n-butyl, i-butyl, t-butyl, a phenyl group, and its hydrogen atom are typical. All R in a molecule may be the same, or a part of R may be another radicals, and a part of R may be a vinyl group and a hydroxyl group.

[0021] n is ten or more and 100-1000 are suitable for it. Kneading with other resin constituent components becomes difficult for n to be less than ten.

[0022] The viscosity in 23 degrees C of the organopolysiloxane system polymer expressed with the above-mentioned formula I used in this invention has the preferably desirable thing of 103 – 106 CS 10 or more CS. In the case of viscosity lower than 10CS, heating kneading may be difficult, and an organopolysiloxane system polymer may ooze out from the front face of mold goods.

[0023] Vinyl methyl-dimethylpolysiloxane, vinyl methyl-phenylmethyl-dimethylpolysiloxane, etc. are mentioned as an example of

functional-group content organopolysiloxane.

[0024] In this invention, the loadings of a styrene system elastomer and organopolysiloxane are the 1 – 450 weight section and the 0.1 – 450 weight section to the olefin system resin 100 weight section, and a magnesium hydroxide 5 – the 450 weight sections, respectively. Here, when there are few loadings of a magnesium hydroxide, there may be comparatively few loadings of the two above-mentioned component, and it is not necessary to blend so much but, and when there are many loadings of a magnesium hydroxide, it is necessary to blend comparatively so much. Moreover, if amelioration of a fluidity and milkiness nature is not accepted that the loadings of a silicone denaturation styrene system elastomer and organopolysiloxane are below 1 weight section and below the 0.1 weight section, respectively but it becomes conversely more than the 450 weight sections, respectively, a mechanical strength and workability get worse and are not desirable.

[0025] Moreover, as for the content of the magnesium hydroxide in [all] 100 % of the weight of constituents, it is desirable that they are about 5 – 70 % of the weight of abbreviation. Fire-resistant effectiveness is not acquired as it is 5 or less % of the weight, but workability and a mechanical property get worse that it is 70 % of the weight or more, and this is because it is not desirable.

[0026] Decomposition temperature the organic peroxide which can be used in this invention in [half-life] 10 minutes A 100–220-degree C thing, Namely, that whose reduction-by-half temperature (Tp) is 100–220 degrees C for 10 minutes is desirable. the following can be mentioned as such a thing — [— however] whose inside of a parenthesis is decomposition temperature (degree C) : T-butyl peroxyisopropyl carbonate (135), t-butylperoxy laurate (140), 2, the 5-dimethyl -2, 5-JI (benzoyl peroxy) hexane (140), t-butylperoxy acetate (140), G t-butyl JIPERU oxy-phthalate (140), t-butylperoxy maleic acid (140), cyclohexanone peroxide (145), t-butylperoxy benzoate (145), dicumyl peroxide (150), 2, the 5-dimethyl -2, 5-JI (t-butylperoxy) hexane (155), t-butyl cumyl peroxide (155), tert butylhydroperoxide (158), G t-butyl peroxide (160), 2, the 5-dimethyl -2, 5-JI (t-butylperoxy) hexyne -3 (170), A G isopropylbenzene hydroperoxide (170), p-menthonaphtene hydroperoxide (180), 2, 5-dimethyl hexane -2, 5-dihydroperoxide (213).

[0027] Moreover, the loadings of the organic peroxide in this invention are 0.001 – 15 weight section to the olefin system resin 100 weight section. This has the inadequate mechanical strength of mold goods in it being below the 0.001 weight section, and above 15 weight sections, workability gets worse and depends it on it not being desirable.

[0028] The various auxiliary materials of the common use to a resin constituent can be blended with the olefin system resin constituent of this invention. As these auxiliary materials, there are a stabilizer, an anti-oxidant, a bulking agent, a coloring agent, carbon black, a cross linking agent, lubricant, a workability amelioration agent, an antistatic agent, etc.

[0029] The constituent of this invention gets mixed up a magnesium hydroxide, a styrene system elastomer, organopolysiloxane, and the combination component of organic peroxide to olefin system resin combining coincidence or each, adds the various above-mentioned auxiliary materials by request, and can manufacture them by the usual kneading method using a Banbury mixer, a pressurized kneader, a twin screw extruder, a BUSUKO kneader, a Henschel mixer, a roll kneader, etc. The mixed sequence foreword of each component is arbitrary, and good, and minute amount addition components, such as an antioxidant, a bridge formation assistant, and an antistatic agent, may manufacture a high concentration masterbatch with olefin system resin, especially EVA, EEA, etc. beforehand, and may add. The obtained fire-resistant olefin system resin constituent can obtain various mold goods by the injection-molding method, the extrusion method, the rotational casting method, compression forming, etc.

[0030]

[Example] Next, although this invention is further explained to a detail based on an example, this invention is not limited to these examples and a body present **** thing is included within the limits of this invention in the technical thought of this invention. In addition, in the following examples, the section and % mean weight section and weight %, respectively.

[0031] The trial of the mold goods in the following examples produces a sheet with a compacting machine, It is JIS in the chamber made from a glass plate of 3 (cube whose one side is 50cm) 0.125m of :[carbon-dioxide-gas milkiness examining method and appraisal method] abbreviation which produced the test piece from now on and was carried out by the method of examining the following. K Hang the dumbbell specimen manufactured according to the approach specified by 6760, and In the state of a room temperature (it follows in footsteps of an OAT), dive carbon dioxide gas underwater so that it may become 90% more than of humidity RH, and it was made to flow into the above-mentioned chamber in a pipe, the carbon-dioxide-gas style containing a test piece and moisture was contacted, and the weight rate of increase was measured.

[Fluidity] It is JIS although the value of a melt index (MI) and a flow index (FI) was shown as a fluid degree. K In the test method of the melt flow rate of 6760, it is the value which measured MI by 190 degrees C and 2.16kg of loads, and the value which measured FI by 190 degrees C and 21.6kg of loads, and all of a unit are g / 10 minutes.

[Fire retardancy] JIS K According to 7201, it displayed by the oxygen index.

[0032] example 1 high-pressure-process low density polyethylene (trade name NUC-830, Nippon Unicar make) — as the magnesium-hydroxide 200 section by which stearin acid processing was carried out the 100 sections, and a styrene system elastomer As the styrene-ethylene-butene-1-styrene block-copolymer (SEBS) (trade name RABARON 5301C, Mitsubishi Petrochemical make) 11 section and organopolysiloxane the plasticity in methylvinyl siloxane content % of 0.8 mols, and 70 degrees C — the silicone gum stock (a trade name RZ 7601, Nippon Unicar make) of 80 — the 5 sections Organic peroxide 1, the 3-JI (t-butylperoxy isopropyl) benzene (trade name par butyl P, Nippon Oil & Fats make) 0.15 section, The anti-oxidant (trade name IRUGA NOx 1010, Ciba-Geigy make) 0.5 section and the carbon black (trade name Balkan Peninsula 9A-32, Cabot make) 2.5 section were kneaded for 10 minutes at 170 degrees C with the Banbury mixer. MI and FI(s) of this kneading object were 0.16 and 37, respectively, and the fluidity was good. Moreover, fire retardancy of the oxygen index was also good at 34.

[0033] It came from the above-mentioned kneading object, and the pellet was obtained. The dumbbell specimen for a milkiness trial was pierced from 1mm in thickness obtained by fabricating 150 degrees C of 100kg/cm2 of this pellet for 3 minutes with a heat press-forming machine, 150mm long, and a 180mm wide sheet.

[0034] CO2 The days which 1.0% of test piece weight rate of increase to depend takes were 19 days. When it converts into the

days which attain the same weight rate of increase in 0.03% which this is an accelerated test and is terrestrial carbon-dioxide-gas concentration, it is 3500 days, and it is shown that it is effective enough to milkiness by carbon dioxide gas. The days which also take observation of the surface albinism by viewing to generate the milkiness matter partially were ten days, and the days which albinism generates extensively in a test piece were 23 days. If this is also converted into terrestrial days, it will have been 800 days and 3800 days, respectively, and it is shown that albinism is controlled for a long period of time.

[0035] The example 2 high-pressure-process low-density-polyethylene (trade name NUC-830, Nippon Unicar make) 100 section, The magnesium-hydroxide 200 section, the SEBS(trade name RABARON 5301C, Mitsubishi Petrochemical make)22 section by which stearin acid processing was carried out, the plasticity in methylvinyl siloxane content % of 0.8 mols, and 70 degrees C — the silicone gum stock (a trade name RZ 7601, Nippon Unicar make) of 80 — the 10 sections 1, the 3-JI (t-butylperoxy isopropyl) benzene (trade name par butyl P, Nippon Oil & Fats make) 0.15 section, It is a Banbury mixer about the anti-oxidant (trade name IRUGA NOx 1010, Ciba-Geigy make) 0.5 section and the carbon black (trade name Balkan Peninsula 9A-32, Cabot make) 2.5 section. It kneaded for 10 minutes at 170 degrees C. Respectively, 0.23 and 47, and an oxygen index were 35, and that of a fluidity and fire retardancy were [MI and FI of this kneading object] good. Moreover, about milkiness tightness, it is CO₂. The days which 1.0% of test piece weight rate of increase to depend takes were 18 days, and were good.

[0036] The example 3 straight-chain-like super-low-density-polyethylene (trade name DFDA-1137, Nippon Unicar make) 100 section, The magnesium-hydroxide 200 section, the SEBS(trade name RABARON 5301C, Mitsubishi Petrochemical make)11 section by which stearin acid processing was carried out, the plasticity in methylvinyl siloxane content % of 0.8 mols, and 70 degrees C — the silicone gum stock (a trade name RZ 7601, Nippon Unicar make) of 80 — the 5 sections 1, the 3-JI (t-butylperoxy isopropyl) benzene (trade name par butyl P, Nippon Oil & Fats make) 0.15 section, It is a Banbury mixer about the anti-oxidant (trade name IRUGA NOx 1010, Ciba-Geigy make) 0.5 section and the carbon black (trade name Balkan Peninsula 9A-32, Cabot make) 2.5 section. It kneaded for 10 minutes at 170 degrees C. Respectively, 0.16 and 30, and an oxygen index were 34, and that of a fluidity and fire retardancy were [MI and FI of this kneading object] good. Moreover, about milkiness tightness, it is CO₂. The days which 1.0% of test piece weight rate of increase to depend takes were 16 days, and were good.

[0037] example of comparison 1 high-pressure-process low density polyethylene (trade name NUC-830, Nippon Unicar make) — the magnesium-hydroxide 200 section, the anti-oxidant (trade name IRUGA NOx 1010, Ciba-Geigy make) 0.5 section, and the carbon black (trade name Balkan Peninsula 9A-32, Cabot make) 2.5 section by which stearin acid processing was carried out were kneaded for 10 minutes at 170 degrees C with the Banbury mixer the 100 sections. 0.08 and 17, and the oxygen index of MI and FI of this kneading object were 33, respectively.

[0038] example of comparison 2 high-pressure-process low density polyethylene (trade name NUC-830, Nippon Unicar make) — the magnesium-hydroxide 200 section by which stearin acid processing was carried out, the SEBS(trade name RABARON 5301C, Mitsubishi Petrochemical make)16 section, the anti-oxidant (trade name IRUGA NOx 1010, Ciba-Geigy make) 0.5 section, and the carbon black (trade name Balkan Peninsula 9A-32, Cabot make) 2.5 section were kneaded for 10 minutes at 170 degrees C with the Banbury mixer the 100 sections. 0.19 and 39, and the oxygen index of MI and FI of this kneading object were 30, respectively.

[0039] example of comparison 3 straight-chain-like super-low density polyethylene (trade name DFDA-1137, Nippon Unicar make) — the magnesium-hydroxide 200 section, the anti-oxidant (trade name IRUGA NOx 1010, Ciba-Geigy make) 0.5 section, and the carbon black (trade name Balkan Peninsula 9A-32, Cabot make) 2.5 section by which stearin acid processing was carried out were kneaded for 10 minutes at 170 degrees C with the Banbury mixer the 100 sections. 0.09 and 13, and the oxygen index of MI and FI of this kneading object were 33, respectively.

[0040]

[Effect of the Invention] As explained to the detail above, without spoiling the electrical insulating characteristic of olefin system resin, since the olefin system resin constituent of this invention has blended a magnesium hydroxide, an ethylene system elastomer, organopolysiloxane, and organic peroxide with olefin system resin, it excels in fire retardancy and milkiness tightness and a fluidity are improved. Therefore, especially the olefin system resin constituent of this invention is an ingredient which gives an insulating layer or a sheath layer, and other various mold goods, such as an electric wire, a cable, etc. with which milkiness tightness and fire retardancy are demanded, with a high moldability.

[Translation done.]